

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-162640

(43)Date of publication of application : 18.06.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

H05B 33/04

H05B 33/10

H05B 33/22

// C09K 11/06

(21)Application number : 09-325736

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 27.11.1997

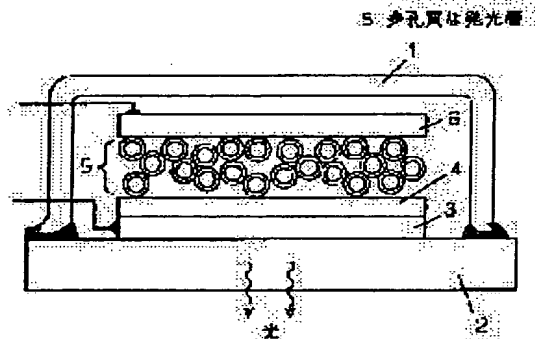
(72)Inventor : KISHIMOTO YOSHIO

## (54) ELECTROLUMINESCENT DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new electroluminescent device with lower electric field strength and excellent luminous brightness by composing an element of a new principle.

**SOLUTION:** In this electroluminescent device, a fine and transparent solid thin film 4 of hole transporting is formed on a transparent anode 3 for hole injection formed on a transparent base board 2 in a sealed container 1, a porous luminous layer 5 with an air gap containing an electron receptive molecule of fluorescent luminescence at least on its surface, furthermore, a thin film cold cathode 6 is formed on its top, and the electron receptive molecule of fluorescent luminescence is energized and made to emit light through discharging by electron radiation from the thin film cold cathode 6 under a direct current electric field. Thereby, a new electroluminescent device with lower electric field strength and excellent luminous brightness can be obtained. Devices with various structures to emit a laser beam are included in this electroluminescent device.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-162640

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A

33/04

33/04

33/10

33/10

33/22

33/22

C

// C 0 9 K 11/06

6 6 0

C 0 9 K 11/06

6 6 0

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-325736

(22) 出願日

平成9年(1997)11月27日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 岸本 良雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

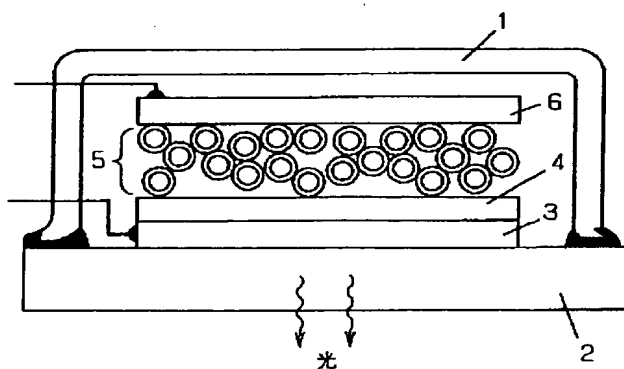
(54) 【発明の名称】 電場発光デバイス

(57) 【要約】

【課題】 新たな原理の素子を構成することにより、電界強度がより低く発光輝度が優れる新規な電場発光デバイスを提供することを目的とする。

【解決手段】 封止された容器1内の、透明基板2上に形成した正孔注入用透明陽極3上に、正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4を形成し、次いで蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有してなる空隙を有する多孔質な発光層5を形成し、さらにその上に薄膜冷陰極6を形成して、直流電界下で薄膜冷陰極6からの電子放射による放電を介して蛍光発光性の電子受容性分子を励起、発光させてなる電場発光デバイスより構成され、電界強度がより低く発光輝度が優れる新規な電場発光デバイスが得られる。この電場発光デバイスには、レーザー光を発光する各種構造のデバイスも含まれる。

5 多孔質な発光層



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】封止された容器内の、正孔注入用透明陽極と薄膜冷陰極よりなる一対の電極間に、蛍光性有機分子を有し直流電界で発光する電場発光デバイスであって、透明基板上に形成した前記正孔注入用透明陽極上に、正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜が形成され、さらに蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有してなる空隙を有する多孔質な発光層が形成され、さらにその上に前記薄膜冷陰極が形成され、前記直流電界下で前記薄膜冷陰極からの電子放射による放電を介して前記蛍光発光性の電子受容性分子を励起、発光させてなることを特徴とする電場発光デバイス。

【請求項 2】蛍光発光性の電子受容性分子が、昇華性芳香族分子である請求項 1 記載の電場発光デバイス。

【請求項 3】多孔質な発光層が、蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有した粒子を堆積して形成されてなる請求項 1 記載の電場発光デバイス。

【請求項 4】粒子が、前記電子受容性分子を表面層に吸着させた多孔質粒子よりなる請求項 3 記載の電場発光デバイス。

【請求項 5】多孔質粒子が、金属酸化物または高分子よりなる透明または白色の球状粒子である請求項 4 記載の電場発光デバイス。

【請求項 6】多孔質な発光層が、少なくともその表面に蛍光発光性の電子受容性分子を含有してなる粒径 100 nm 以下の粒子のエアロゾルよりなる請求項 3 記載の電場発光デバイス。

【請求項 7】封止された容器内のガス圧を調整してなる請求項 1 記載の電場発光デバイス。

【請求項 8】正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜が膜厚 300 ~ 3000 nm で、正孔輸送性高分子または融点 120℃ 以上の熱溶解性の正孔輸送性有機分子よりなる請求項 1 記載の電場発光デバイス。

【請求項 9】多孔質な発光層が、蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有してなる内部の透明な粒子を堆積して形成され、さらにその上に薄膜冷陰極を形成して、前記直流電界下で前記薄膜冷陰極からの電子放射による放電を介して前記蛍光発光性の電子受容性分子を励起・発光させ、前記内部の透明な粒子による光閉じ込め効果によりレーザ発光させてなる請求項 1 記載の電場発光デバイス。

【請求項 10】半透明反射膜を有する透明基板上に前記正孔注入用透明陽極を形成し、さらに全反射性の薄膜冷陰極を形成して基板-陰極間に微小共振構造を形成し、直流電界下で前記薄膜冷陰極からの電子放射による放電を介して前記蛍光発光性の電子受容性分子を励起、レーザ発光させてなる請求項 1 記載の電場発光デバイス。

【請求項 11】透明な粒子による微小球レーザ発光層を、基板-陰極間の微小共振構造の内部と、前記微小共振構造の半透明反射膜の外側の少なくとも一方に形成し

た、少なくとも二種の共振構造を有する請求項 10 記載の電場発光デバイス。

【請求項 12】封止された容器内の、正孔注入用透明陽極と薄膜冷陰極とよりなる一対の電極間に、蛍光性有機分子を有し直流電界で発光する電場発光デバイスの製造方法であって、以下の処理を含むことを特徴とする電場発光デバイスの製造方法。

(1) 透明基板上に前記正孔注入用透明陽極を形成する処理、

(2) 前記正孔注入用透明陽極上に正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜を形成する処理、

(3) 前記透明固体薄膜上に蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有してなる空隙を有する多孔質な発光層を形成する処理、

(4) 前記多孔質な発光層上に前記薄膜冷陰極を形成する処理。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光ディスプレイ、発光ダイオードおよび面発光光源などに用いられる電場発光デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電場発光デバイス (EL) よりなるディスプレイパネルは、一対の電極間に蛍光発光層を形成して構成され、視認性が高く、表示能力に優れ、高速応答も可能という特徴を持っている。有機材料による注入形電場発光デバイスとしては、次のような公開公報に開示されている。

【0003】特開昭 57-51781 号公報は、有機発光体 (ゲスト) と結合剤 (ホスト) を有し、発光体と陽極間にポルフィリン層を配置した EL セルを開示している。また、特開昭 63-264692 号公報は、ホールと電子の両方を注入できるホスト物質と、蛍光物質 (ゲスト) とからなる厚さ 1 μm 以下の電場発光デバイスを開示している。

【0004】また、特開平 2-15595 号公報は、アルカリ金属以外の複数の金属よりなる仕事関数 4 eV 未満のカソードを有する電界発光デバイスの構成を開示している。この注入形電場発光デバイスの電子注入電極としては、仕事関数の小さい Mg-Ag、Ca、Ag、Li-Al、Li-Ag、および Al などの金属薄膜電極が、例えば特開昭 60-165771 号公報や特開平 5-121172 号公報などにも開示され、蒸着によって電極が形成されている。

【0005】これらの公開発明に関係する具体的な研究報告には、アプライド・フィジックス・レターズ、第 51 巻、913 頁、1987 年 (Applied Physics Letters, 51, 1987, P. 913.) があり、この報告で C. W. Tang らは有機発光層及び電荷輸送層を積層した構造の注入形電場発光デバイスを開示している。

【0006】ここでは発光材料として高い発光効率と電子輸送を合わせ持つトリス（8-キノリノール）アルミニウム錯体（以下Alqと略す）を用いて、優れた注入形電場発光デバイスを得ている。

【0007】また、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、第65巻3610頁1989年(Journal of Applied Physics, 65, 1989, p. 3610.)には、有機発光層を形成するAlqにクマリン誘導体やDCM1（Eastman Chemicals）等の蛍光色素をドーブした素子を作製し、色素の適切な選択により発光色が変わることを報告すると共に、発光効率も非ドーブに比べ上昇することを開示している。

【0008】この研究に続いて多くの研究開発がなされ、新しい機能材料として、蛍光発光性のキレート金属錯体や電子輸送性有機分子や正孔輸送性有機分子が開発され検討されている。これらの有機分子を用いた注入形電場発光デバイス、すなわち有機EL素子は、発光層厚が20~100nm程度（40nm前後が多い）で正孔輸送層と併せて約100nm厚で、そこに3~15Vを印加することから、その電界強度は $3 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$  (V/cm) と高い。このような高電界強度領域は、アバランシェを起こすような常伝導以上の領域で、その伝導は空間電荷制限伝導によるとも言われている。

【0009】また、この有機ELの原理を用いて微小共振構造を有する有機発光素子を構成し半値幅の小さい発光スペクトルを得る例が「月刊ディスプレイ」、第2巻、7月号、64頁（1996年）に開示されている。

【0010】また一方、ポリマー微小球内の光閉じ込め効果を利用して微小球レーザーを開発する試みが、「化学」、第47巻、3号、156頁（1992年）や、「化学と工業」、第45巻、6号、1110頁（1992）に開示されている。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし上記従来の有機分子よりなる注入形電場発光デバイスでは、有機分子が分子性材料であり、分子間力が弱く固体バルク内で電場下で拡散や電気泳動が生じやすく、組成変動や特性変化が起こり易く、固体素子としては信頼性の高い素子が得られにくいという課題があった。

【0012】また、この有機分子よりなる上記注入形電場発光デバイスは、素子の厚みが1μm以下の超薄膜領域で作られる発光ダイオードで、3~20Vの直流電圧（パルス電圧を含む）で駆動するデバイスであり、その電界強度は上記のように $10^5 \sim 10^6$ と高く、伝導が不安定で安定した動作電流が得られないという課題があった。

【0013】そこで、本発明は上記課題を解決するもので、新たな原理の素子を構成することにより、電界強度がより低く発光輝度が優れる新規な電場発光デバイスを提供することを目的としている。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の構成は、封止された容器内の正孔注入用透明陽極と薄膜冷陰極とよりなる一対の電極間に、蛍光性有機分子を有し直流電界で発光する電場発光デバイスであって、透明基板上に形成した前記正孔注入用透明陽極上に、正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜が形成され、さらに蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有してなる空隙を有する多孔質な発光層が形成され、さらにその上に前記薄膜冷陰極が形成され、前記直流電界下で前記薄膜冷陰極からの電子放射による放電を介して前記蛍光発光性の電子受容性分子を励起、発光させてなる電場発光デバイスより構成される。

【0015】これにより、電界強度がより低く発光輝度が優れる新規な電場発光デバイスが得られる。本発明の電場発光デバイスには、後述するレーザー光を発光するデバイスも含まれる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明（請求項1）は、封止された容器内の正孔注入用透明陽極と薄膜冷陰極とよりなる一対の電極間に、蛍光性有機分子を有し直流電界で発光する電場発光デバイスであって、透明基板上に形成した前記正孔注入用透明陽極上に、正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜が形成され、さらに蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有してなる空隙を有する多孔質な発光層が形成され、さらにその上に前記薄膜冷陰極が形成され、前記直流電界下で前記薄膜冷陰極からの電子放射による放電を介して前記蛍光発光性の電子受容性分子を励起、発光させてなる電場発光デバイスとしたものであり、固体発光素子としてのEL素子より電界強度が小さい領域で放電を利用して蛍光分子を励起、発光させるものである。

【0017】多孔質な発光層の空隙の表面（粒子表面）を放電する沿面放電を利用することもできる。本発明は、薄膜冷陰極からの電子放射により、多孔質な発光層内の沿面や空隙内に存在する蛍光性分子がアニオンラジカルを形成し放電する。すなわち、多孔質な発光層内で気化し負に荷電した蛍光分子が正に帯電した正孔輸送性の透明固体薄膜の表面近傍で電荷の再結合を起こし、蛍光分子が効率よく蛍光発光する。すなわち、揮発（昇華）した蛍光性気体分子や沿面の蛍光分子の放電を介しての発光を利用する。

【0018】薄膜冷陰極としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属を含む仕事関数の小さい金属薄膜が適しており、Ca、Mg、Liのいずれかを含有した金属合金薄膜で構成することが望ましい。即ちAl合金、Al-Zn合金、Ag合金、Zn合金などが用いられる。一方、上記正孔注入用透明陽極には、インジウム・ティン・オキシド（ITO）薄膜がおもに用いられる。

【0019】多孔質な発光層は、厚さは50~1000

0 nmが望ましい。放電のしきい値の電界強度は、固体の絶縁破壊の電界強度 ( $10^6 \text{ V/cm}$ オーダー)より、1気圧の空気では1.5〜2桁低く、このように層厚が厚い範囲でも放電現象を利用した本発明のデバイスでは低い電圧で駆動できる。しかし、放電開始後は正孔輸送層が直列抵抗層を形成するため、この層がキャリア輸送を律速する。

【0020】放電には種々のタイプの放電があるが、本発明ではおもにグロー放電やコロナ放電が起こり、その放電のしきい値電圧は、1気圧の空気中では湿度にも依存するが約  $10^4 \text{ (V/cm)}$  である。

【0021】種々のガス中では、放電のしきい値はそのガスの種類と圧力により異なり、その電界強度が放電のしきい値以上であれば放電を起こす。放電長 (多孔質層の厚さ) 50〜10000 nmでは、3〜15 Vの印加でその電界強度は  $3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^6 \text{ (V/cm)}$  となり、各々の条件下で種々の放電が起こる。

【0022】多孔質な発光層厚は、気化する蛍光分子の平均自由行程を考慮し、輝度と発光効率が最適になるようなサイズを選ぶのがよい。多孔質な発光層内の気化した蛍光分子の励起や電離特性は、その分子のエネルギーギャップやイオン化ポテンシャルを反映して起こり、放電特性に反映される。

【0023】多孔質な発光層内の気化蛍光分子の濃度は、最も強く蛍光発光する濃度が存在するが、これは分子の種類や容器内の圧力によって様々である。また、多孔質な発光層内にベニング効果等を期待してガスを封入する場合があり、ガスとしては不活性気体や窒素など種々のガスを利用できるが、水や酸素は素子構成材料との反応性が高く劣化させるため避ける必要がある。

【0024】上記正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜は、固体の正孔輸送層として働き固体内ホール伝導により正孔を輸送する。ここで「緻密な透明固体薄膜」とは、薄膜中にボイドがなく固体内電気伝導により電荷を輸送する薄膜をいう。

【0025】本発明では、この正孔輸送層と薄膜陰極との間で薄膜陰極からの電子放射を介して放電による電子輸送が起こり、正孔輸送層の表面近傍で両電荷が再結合し発光する。

【0026】本発明では、従来の有機EL素子におけるような成膜性や電子輸送性の乏しい電子輸送層を用いずに、放電による電子輸送作用を利用するため、移動度が高くなり低電圧で高い輝度を有する発光デバイスを得ることができる。

【0027】本発明の素子では、放電空間のインピーダンスは低いため、正孔輸送層のインピーダンスが素子の電流をおもに支配する。

【0028】また、本発明において多孔質な発光層内の電荷を運ぶ気化分子の励起電圧はその分子のエネルギーギャップに相当し、その電離電圧はイオン化電位に相当

するが、本発明に用いる蛍光発光性の電子受容性分子の励起電圧や電離電圧は、不活性気体のそれより小さく、低電圧でこれらの分子がアニオンラジカルを形成し放電する。

【0029】すなわち、多孔質な発光層内で気化し負に荷電した蛍光分子が正に帯電した正孔輸送性の透明固体薄膜の表面近傍で電荷の再結合を起こし、蛍光分子が効率よく蛍光発光する。

【0030】本発明 (請求項2) は、蛍光発光性の電子受容性分子が昇華性芳香族分子である請求項1に記載の電場発光デバイスとしたものであり、蒸発性の熱溶解性分子より融点を持たない昇華性分子の方が液体状態をへず気化するため、素子形状に影響を与えず本発明には好ましい。また、芳香族分子はπ電子が非局在化しており電子の授受に際して分子構造が壊れず安定であるという作用を有する。

【0031】蛍光発光性の電子受容性分子として作用する昇華性芳香族分子としては、大きな結晶固体や緻密できれいな薄膜を形成せず、粉体形態 (微粒子凝集体) を形成しやすい分子がむしろ適しており、本発明の多孔質な発光層を形成し易い。

【0032】具体的には、蛍光発光性の有機金属錯体が適しており、π電子が分子全体に非局在化した芳香族有機分子を配位子とした金属錯体が安定性が高く望ましい。具体的には、蛍光色素やレーザー用色素など様々な構造の色素が利用できる。

【0033】また、稀土類元素を中心金属とする有機錯体も利用できる。上記有機金属錯体としては、窒素または/および硫黄含有化合物を配位子とする金属錯体が適し、この窒素含有化合物としてはおもに複数の芳香環が窒素に結合した芳香族系の第3級ポリアミンが用いられる。また、窒素含有化合物として含窒素異節環状化合物も適しており、5員環化合物としてピロール、イミダゾール、トリアゾールなどの各種誘導体 (多環誘導体、置換基付与誘導体など)、6員環化合物としてピリジン、ピリミジン、トリアジンなどの各種誘導体 (ナフトキノリンのような多環誘導体、置換基付与誘導体など) がある。

【0034】含窒素異節環状化合物として、キノリン系、イミダゾール系、トリアゾール系、オキサジアゾール系、オキシキナゾリン系化合物などが適しているが、キノリン系金属錯体は蛍光発光性並びに電子的 (レドックス的) 安定性が高く、最も優れた具体的材料の一つである。本発明に用いられる上記のキノリン系化合物としては、キノリノール類のほかナフトキノリン類やキノリン錯体等がある。

【0035】イミダゾール系化合物としては、ベンツイミダゾール類やフェニル置換、ジフェニル置換、ピリジル置換などの芳香族誘導体等が適している。

【0036】トリアゾール系化合物としては、同様にベ

ンツトリアゾール類やフェニル置換、ジフェニル置換、ピリジル置換などの芳香族誘導体等が適しており、これらと類似の作用をする類似構造体にトリアジン誘導体がある。

【0037】オキサジアゾール系化合物としては、やはり同様にフェニル置換、ジフェニル置換、ピリジル置換などの芳香族誘導体等が適している。オキシキナゾリン系化合物としては、上記キノリン類と同様に多くの誘導体がある。

【0038】本発明（請求項3）は、多孔質な発光層が、蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有した粒子を堆積して形成されてなる請求項1に記載の電場発光デバイスとしたものであり、粒子間に空隙がありこの空隙で放電が起こるという作用を有する。この粒子としては、単結晶粒子のほか、表面を蛍光発光性の電子受容性分子で修飾した超微粒子を用いてもよい。望ましい粒径は、20～2000nmである。この場合の多孔質な発光層の層厚は、50～10000nmが望ましい。

【0039】本発明（請求項4）は、粒子が、前記蛍光性の電子受容性分子を表面層に吸着させた多孔質粒子よりなる請求項3記載の電場発光デバイスとしたものであり、粒子間にも粒子内にも空隙を有し、粒子の表面積も大きくて蛍光分子が気化し易く、また放電現象も安定して起こるという作用を有する。

【0040】また、この蛍光分子の粒子表面層への吸着担持法以外にも、流動コーティングや浸漬法などの粒子表面コーティングの各種方法が可能である。

【0041】本発明（請求項5）は、多孔質粒子が金属酸化物または高分子よりなる透明または白色の球状粒子である請求項4記載の電場発光デバイスとしたものであり、これらの球状粒子は表面修飾をしやすいという作用を有する。金属酸化物としては、シリカ、アルミナに代表される球状粒子がある。高分子も球状粒子の作製は容易で、粒径の揃った単分散粒子で構成することも可能で、素子特性のばらつきを押さえ安定化させることができる。

【0042】また、これらの粒子に顔料を添加して着色させカラー表示の際の反射光を吸収する作用を持たせることもできる。

【0043】また、これら粒子は電極間のスペーサとしての働きもあるため、短絡防止の作用もあり短絡箇所のない素子を構成できるという特徴もある。

【0044】本発明（請求項6）は、多孔質な発光層が少なくともその表面に蛍光発光性の電子受容性分子を含有してなる粒径100nm以下の粒子のエアロゾルよりなる請求項3に記載の電場発光デバイスとしたものであり、このような超微粒子が多孔質な発光層内に浮遊してエアロゾルを形成することにより、上記気化分子と同様に気化粒子として存在し、放電を介して蛍光発光をする

という作用を有する。この場合には、エアロゾルの粒子が陰極に衝突して陰極より電荷注入を受ける場合もある。

【0045】本発明（請求項7）は、封止された容器内のガス圧を調整してなる請求項1に記載の電場発光デバイスとしたものであり、放電と発光を最適化するように容器内の圧力（真空度）、すなわち多孔質な発光層内の空隙のガス圧を調整するという作用を有する。本発明では、容器内に適したガスを封入することも可能で、多孔質な発光層内の放電と気体状の蛍光発光性の電子受容性分子の蛍光発光をガス圧で最適化するという作用をする。封入ガスとして種々のガスの封入が可能で、発光特性は大きな影響を受ける。

【0046】本発明（請求項8）は、正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜が、膜厚30～3000nmで正孔輸送性高分子または融点120℃以上の熱溶解性の正孔輸送性有機分子よりなる請求項1に記載の電場発光デバイスとしたものであり、正孔を固体内伝導によって輸送するという作用を有する。上記透明固体薄膜は分子の蒸気圧も低く、膜厚も厚いため耐久性も高い。また、多孔質な発光層と正孔輸送性の透明固体薄膜との界面は、電子／正孔の再結合が起こるがこの界面は多少乱れても発光特性への影響は少ない。

【0047】上記正孔輸送性高分子には、ポリピロールやポリチオフェン及びこれらの共重合体などパイ電子の非局在化した多くの種類の導電性高分子や有機感光体用の電荷輸送材料などを用いることができる。融点120℃以上の熱溶解性の正孔輸送性有機分子は融点が高いため、蒸気圧が低く素子の耐久性の観点から好ましい。

【0048】上記正孔輸送性有機分子としては、窒素や硫黄などの不対電子を有する元素を含む芳香族系化合物にこの性質があり、きわめて多くの化合物が知られている。またこれらの窒素や硫黄を含む芳香族系化合物の多くは分子間力も強く熱溶解性であり、正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜を容易に形成できる。また、正孔注入用透明陽極からの正孔の注入も容易であり、正孔輸送性に優れた正孔輸送層を形成することは容易である。本発明における窒素や硫黄を含む芳香族系化合物よりなる熱溶解性の正孔輸送性有機分子としては、おもに複数の芳香環が窒素に結合した芳香族系の第3級ポリアミンのほか、含窒素異節環状化合物が適しており、分子間力も強く熱溶解性であるため正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜を形成できる。

【0049】含窒素異節環状化合物の5員環化合物としてピロール、イミダゾール、トリアゾール等の各種誘導体（多環誘導体、置換基付与誘導体など）、6員環化合物としてピリジン、ピリミジン、トリアジンなどの各種誘導体（ナフトキノリンのような多環誘導体、置換基付与誘導体など）がある。また、このほかにヘテロ元素を含む多くの芳香族縮合多環化合物も本発明に適してい

る。具体的にはカルバゾール類やキノリン類、アクリジン類、フタロシアニンなどのポルフィン誘導体、フェナントロリン誘導体、テトラチオフルバレン類、チオフェン類などがある。

【0050】本発明に用いられる上記キノリン系化合物としては、キノリノール類のほかナフトキノリン類やキノリン錯体等がある。イミダゾール系化合物としては、ベンツイミダゾール類やフェニル置換、ジフェニル置換、ピリジル置換などの芳香族誘導体等が適している。

【0051】トリアゾール系化合物としては、同様に、ベンツトリアゾール類やフェニル置換、ジフェニル置換、ピリジル置換などの芳香族誘導体等が適しており、これらと類似の作用をする類似構造体にトリアジン誘導体がある。

【0052】本発明（請求項9）は、多孔質な発光層が蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有してなる内部の透明な粒子を堆積して形成され、さらにその上に薄膜冷陰極を形成して、前記直流電界下で前記薄膜冷陰極からの電子放射による放電を介して前記蛍光発光性の電子受容性分子を励起・発光させ、前記内部の透明な粒子による光閉じ込め効果によりレーザ発光させてなる請求項1に記載の電場発光デバイスとしたものであり、多孔質な発光層を形成する前記の内部の透明な粒子が光閉じ込め効果によりレーザ発光を引き起こすという作用をする。

【0053】この多孔質な発光層が、微小球レーザ層として機能するもので、多孔質な発光層の層厚としては300～10000nmが適しており、この層を少なくともその表面に蛍光性分子を含有する透明微粒子で構成する。この構成で、レーザ発振が得られない場合でも、発光の半値幅は小さくなり単色性の高い発光が得られる。

【0054】この微小球レーザ層に用いる透明微粒子は、直径300～10000nmの真球状の単分散粒子が適しており、単分散微粒子は粒径ばらつきを持たないため共振しやすくレーザ発振が起こり易い。また、多孔質な発光層を形成する気体媒質中にこの微小粒子は存在するため、表面の屈折率の差が大きく反射率が高く光閉じ込め効果も高い。

【0055】本発明に用いる蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有してなる内部の透明な粒子としては、透明粒子の全体にわたって色素を含有しても、粒子表面のみに含有してもいずれでもよい。透明粒子の材料としては、ガラスや高分子によって、容易に真球状の単分散粒子が得られるのでこれを利用できる。

【0056】本発明（請求項10）は、半透明反射膜を有する透明基板上に前記正孔注入用透明陽極を形成し、さらに全反射性の薄膜冷陰極を形成して基板一陰極間に微小共振構造を形成し、直流電界下で前記薄膜冷陰極からの電子放射による放電を介して前記蛍光発光性の電子

受容性分子を励起、レーザ発光させてなる請求項1に記載の電場発光デバイスとしたものであり、微小共振構造によってレーザ発光が得られるという作用を有する。この微小共振構造は、ミラー間を300～10000nmの厚みで構成するが、上記従来の有機EL素子と異なり、放電形だから共振器長を従来より長くできるという特徴がある。

【0057】本発明（請求項11）は、透明な粒子による微小球レーザ発光層を、基板一陰極間の微小共振構造の内部と、前記微小共振構造の半透明反射膜の外側の少なくとも一方に形成した、少なくとも二種の共振構造を有する請求項10に記載の電場発光デバイスとしたものであり、微小球レーザ発光層とミラー形の微小共振構造をこのように組み合わせることにより新規な有機レーザ素子が得られるという作用を有する。すなわち、微小球レーザ発光層はミラー形の微小共振構造の内側でも外側でもいずれにも形成可能であり、マッチングのとれた複合共振構造にすることにより発光をきわめて強くすることができる。

【0058】以下、本発明の実施の形態について図1から図4を用いて説明する。

（実施の形態1）

図1は本発明の電場発光デバイスの構成の概略を示す図で、カバー容器1と透明基板2とで封止容器は構成され、透明基板2上に形成した正孔注入用透明陽極3上に、正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4を形成し、次いで蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有してなる空隙を有する多孔質な発光層5を形成し、さらにその上に薄膜冷陰極6を形成して構成され、直流電界下で薄膜冷陰極6からの電子放射による多孔質な発光層5内の放電を介してその壁面及び空隙内の前記蛍光発光性の電子受容性分子を励起し、発光させるという作用を有する。

【0059】（実施の形態2）図2は本発明の多孔質な発光層5を構成する粒子の一例を示す図で、蛍光発光性の電子受容性分子7を含有する表面層8を有する粒子9を示す。この粒子の表面から電子受容性分子7が昇華し、素子動作中は放電の電荷担体となる。

【0060】また、粒子の表面が沿面放電を起こす場合もある。また、粒子9が透明粒子の場合、粒子内に入射した光は、微粒子の光閉じ込め効果により微小球レーザの作用をする。レーザ発振を起こすこともある。

【0061】（実施の形態3）図3は本発明の実施の形態3に係る電場発光デバイスの原理の概略を示す図で、正孔注入用透明陽極3上に、正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4を形成し、次いで蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有してなる空隙を有する多孔質な発光層5を形成し、さらにその上に薄膜冷陰極6を形成して構成され、直流電界下で薄膜冷陰極6からの電子放射による多孔質な発光層5内の放電を介してその壁面及

び空隙内の前記蛍光発光性の電子受容性分子を励起し、発光させるという作用を有する。

【0062】図3の多孔質な発光層5は、蛍光発光性の電子受容性分子7を少なくとも表面に含有してなる粒子を堆積して形成され、その多孔質な発光層内の空隙は気化した前記蛍光発光性の電子受容性分子で満たされ放電と発光に寄与するという作用をする。

【0063】(実施の形態4)図4は本発明の実施の形態4に係る電場発光デバイスの薄膜冷陰極付近の概略を示す図で、正孔注入用透明陽極3上に正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4を形成し、次いで蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有してなる空隙を有する多孔質な発光層5が形成される。さらにその上に薄膜冷陰極6を形成して構成されるが、その陰極表面の様子は下地である多孔質な発光層5は表面粗さが大きく正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4の表面に比べ滑らかではないため、図4のように微小突起ができ易い。

【0064】この突起は冷陰極としての電子放射(電荷注入も含む)の機能を助けるという作用を有する。多孔質な発光層5は、蛍光発光性の電子受容性分子7を少なくとも表面に含有してなる粒子を堆積して形成され、その多孔質な発光層内の空隙は気化した前記蛍光発光性の電子受容性分子で満たされ放電と発光に寄与するという作用をする。

【0065】

【実施例】次に、本発明の具体例を説明する。

【0066】(実施例1)ITO薄膜よりなる正孔注入用透明陽極3を形成したガラス基板2上に、図1のように熱溶解性の正孔輸送性有機分子としてN,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TPD)よりなる厚み120nmの正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4をスピコート法により形成した。

【0067】ついで、蛍光発光性の電子受容性分子7としてアルミキノリウム錯体(A1q)を選び、これとA1qを吸着し易い平均粒径1600nmの白色シリカ粒子9とを、バインダーを少し含む溶液中に分散し、これをキャストして厚み3500nmの多孔質な発光層5形成した。さらにその上にリチウムを3%含むAl-Li合金よりなる260nm厚の薄膜冷陰極6を蒸着により形成した。こうして得た素子は、図4に模式的に示されるような構造であった。

【0068】こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて減圧可能な構造にして封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、常圧下で11V印加で1.8mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、121cd/m<sup>2</sup>の高い輝度が得られた。この素子に直流電圧を印加して減圧圧力と発光輝度並びに電流の関係を測定したところ、減圧圧力に依存して輝度と電流が大きく変化した。

【0069】(実施例2)ITO薄膜よりなる正孔注入用透明陽極3を形成したガラス基板2上に、図1のようにTPDよりなる厚み120nmの正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4をスピコート法により形成した。ついで、蛍光発光性の電子受容性分子7としてA1qをアセトンに溶解し、流動コーティング法により平均粒径750nmの透明ポリスチレン粒子9の表面にA1qの表面被覆層を形成した。この粒子をバインダーと発泡剤とを含む溶液中に分散し、これをキャストして厚み4200nmの多孔質な発光層5形成した。

【0070】さらにその上にリチウムを3%含むAl-Li合金よりなる220nm厚の薄膜冷陰極6を蒸着により形成した。こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて少し減圧して封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、10V印加で2.6mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、110cd/m<sup>2</sup>の高い輝度が得られた。

【0071】(実施例3)ITO薄膜よりなる正孔注入用透明陽極3を形成したガラス基板2上に、図1のようにTPDよりなる厚み120nmの正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4を蒸着法により形成した。ついで、蛍光発光性の電子受容性分子7としてA1qを吸着させた微小な多孔表面層8を有する平均粒径750nmのシリカ粒子9を、バインダーを少し含む溶液中に分散し、これを透明固体薄膜4を形成した基板2上にキャストして厚み2500nmの多孔質な発光層5形成した。

【0072】さらにその上にリチウムを3%含むAl-Li合金よりなる230nm厚の薄膜冷陰極6を蒸着により形成した。こうして得た素子は、図4に模式的に示されるような構造であった。

【0073】こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて減圧下で封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、9V印加で1.6mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、114cd/m<sup>2</sup>の高い輝度が得られた。

【0074】カバー容器1をかぶせていない電場発光デバイスの表面に、9Vの電圧を印加したまま絶縁性非溶媒であるn-ヘプタンを一滴注いだところ、上記多孔質な発光層の空隙がn-ヘプタンで満たされ放電が止まり、発光が消えた。しばらくするとn-ヘプタンの蒸発に連れて発光が再び始まり、数分後には完全に元の状態に回復してきれいに発光した。

【0075】(実施例4)ITO薄膜よりなる正孔注入用透明陽極3を形成したガラス基板2上に、図1のようにTPDよりなる厚み120nmの正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4をスピコート法により形成した。ついで、蛍光発光性の電子受容性分子7としてA1qを吸着させた平均粒径20nmの超微粒子シリカ粒子9を、発泡剤とバインダーとを少し含む溶液中に分散し、これをキャストして厚み2000nmの多孔質な発光層5を形成



した。さらにその上にリチウムを3%含むAl-Li合金よりなる230nm厚の薄膜冷陰極6を蒸着により形成した。

【0076】こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて減圧下で封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、動作中に上記微粒子が飛翔し、上記厚み2000nmの多孔質な発光層5内でエアリゾルを形成して、飛翔粒子からも発光が観測された。その発光特性は、8V印加で5.6mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、350cd/m<sup>2</sup>の高い輝度が得られた。

【0077】(実施例5)ITO薄膜よりなる正孔注入用透明陽極3を形成したガラス基板2を3枚用意し、それらの上に図1のようにTPDよりなる厚み120nmの正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4をスピコート法により形成した。ついで、蛍光発光性の電子受容性分子7としてAlqをアセトンに溶解し、流動コーティング法により粒径の揃った900nm、1100nm、1500nmの3種類の単分散の真球状の透明ポリスチレン粒子の各々にAlqの表面被覆層を形成し3種類の表面修飾粒子を得た。これらの粒子をバインダーを少し含む溶液中に分散し、これをキャストして厚み約2800nmの3種類の多孔質な発光層を形成した。

【0078】さらにその上にリチウムを3%含むAl-Li合金よりなる220nm厚の薄膜冷陰極6をそれぞれ蒸着により形成した。こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて少し減圧して封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、8V印加でいずれも約100cd/m<sup>2</sup>程度の発光が得られた。この発光スペクトルを測定したところ、スペクトルの半値幅は、上記粒径900nm、1100nm、1500nmの3種類の透明ポリスチレン粒子で、それぞれ、比較例のスペクトルの半値幅の1/3、1/18、1/5であった。これらを基にレーザー発振に向けて検討を進めた。

【0079】(実施例6)半透明反射膜を有する透明ガラス基板上にITO薄膜よりなる正孔注入用透明陽極3を形成し、TPDよりなる厚み120nmの正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4を蒸着法により形成した。ついで、蛍光発光性の電子受容性分子7としてAlqを吸着させた微小な多孔表面の平均粒径750nmのシリカ粒子9を、バインダーを少し含む溶液中に分散し、これを透明固体薄膜4を形成した基板上にキャストして厚み2500nmの多孔質な発光層5形成した。さらにその上にリチウムを3%含むAl-Li合金よりなる230nm厚の全反射性の薄膜冷陰極6を蒸着により形成し、基板-陰極間に微小共振構造を形成した。

【0080】こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて減圧できるような構造で封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定

したところ、圧力に依存し8V印加で80~250cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。

【0081】この発光スペクトルを測定したところ、スペクトルの半値幅は、比較例のスペクトルの半値幅の1/6であった。これらを基にレーザー発振に向けて検討を進めた。

【0082】(実施例7)半透明反射膜を有する透明ガラス基板上にITO薄膜よりなる正孔注入用透明陽極3を形成し、TPDよりなる厚み120nmの正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4を蒸着法により形成した。ついで、蛍光発光性の電子受容性分子7としてAlqを吸着させた表面層を有する粒径の揃った1100nmの単分散の真球状の透明ポリスチレン粒子を、バインダーを少し含む溶液中に分散し、これを透明固体薄膜4を形成した基板上にキャストして厚み2800nmの多孔質な発光層形成した。さらにその上にリチウムを3%含むAl-Li合金よりなる230nm厚の全反射性の薄膜冷陰極6を蒸着により形成し、基板-陰極間に反射ミラー形微小共振構造を有し、その中の多孔質な発光層内に微小球レーザー共振構造を形成しデバイスを得た。

【0083】こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて減圧できるような構造で封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、圧力に依存し9V印加で100~500cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。

【0084】この発光スペクトルを測定したところ、スペクトルの半値幅は、比較例のスペクトルの半値幅の1/6であった。これらを基にレーザー発振に向けて検討を進めた。

【0085】(実施例8)実施例6のように、半透明反射膜を有する透明ガラス基板上にITO薄膜よりなる正孔注入用透明陽極3を形成し、TPDよりなる厚み120nmの正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜4を蒸着法により形成した。ついで、蛍光発光性の電子受容性分子7としてAlqを吸着させた多孔質な表面層8を有する平均粒径700nmのシリカ粒子9を、バインダーを少し含む溶液中に分散し、これを透明固体薄膜4を形成した基板上にキャストして厚み2200nmの多孔質な発光層5形成した。

【0086】さらにその上にリチウムを3%含むAl-Li合金よりなる260nm厚の全反射性の薄膜冷陰極6を蒸着により形成し、基板-陰極間に微小共振構造を形成した。この全反射性の薄膜冷陰極の外側に、1100nmの単分散の真球状の透明ポリスチレン粒子とバインダーとを含む溶液をキャストして、厚み4400nmの微小球レーザー発光層を形成した。

【0087】こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて減圧できるような構造で封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、圧力に依存し9V印加で130~700cd

$d/m^2$ の輝度が得られた。

【0088】この発光スペクトルを測定したところ、スペクトルの半値幅は、比較例のスペクトルの半値幅の1/32であった。これらを基にレーザー発振に向けて検討を進めた。

【0089】（比較例）蒸着装置内に、ITO透明薄膜よりなる正孔注入用透明陽極を形成したガラス基板を蒸着ターゲットとしてセットした。蒸発源の4個の各加熱ポート各々に、熱溶解性の正孔輸送性有機分子としてTPD、

【0090】ベルジャーを閉め、真空度を $3 \times 10^{-6}$  Torrまで引いた後、TPDのポートに電流を流し抵抗加熱して、上記ガラス基板上に蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として80nmのTPDを蒸着した。

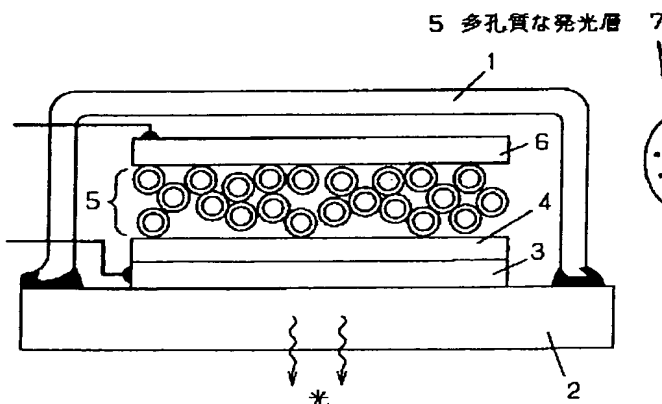
【0091】次いで、Alqのポートに電流を流し抵抗加熱して、同じく蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として50nmのAlqを蒸着した。さらに、薄膜冷陰極として、リチウム金属を入れた蒸発源のポートを加熱し、膜厚センサーでリチウムの蒸発速度が毎秒0.015nm程度になるように調整した後、すぐAlのポートを加熱しAlを融解蒸発させ蒸発速度を毎秒1.5nmにした後、すぐ同時蒸着によりリチウム含有金属合金薄膜を140nmの厚みで蒸着をした。

【0092】こうして得られた電場発光デバイスを図1のようにカバー容器1をかぶせて封止した後、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、6V印加で $2.5 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れ、 $55 \text{ cd/m}^2$ の輝度

【0093】

【発明の効果】以上のように本発明は、素子内に蛍光発光性の電子受容性分子を少なくとも表面に含有してなる空隙を有する多孔質な発光層を形成し、直流電界下で薄

【図1】



膜冷陰極からの電子放射による放電を介して前記蛍光発光性の電子受容性分子を励起、発光させるという新規な原理の電場発光デバイスよりなるという特徴を持つ。

【0094】本発明は、放電を利用しているため、放電空間内の輝度が均一になる上、素子欠陥も目立ちにくく自己修復も容易で長寿命となるという特徴もある。

【0095】本発明によれば、従来より電界強度をより低くできるので、厚膜の構成も可能で、発光輝度が優れ長寿命の新規な電場発光デバイスが得られるという有利な効果が得られる。本発明の電場発光デバイスには、レーザー光を発光するデバイスも含まれ、面発光レーザーの構成も可能とするものである。

【0096】このように本発明は工業的価値の大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1による本発明の電場発光デバイスの構成の概略を示す図

【図2】本発明の実施の形態2による本発明の多孔質な発光層5を構成する粒子の一例を示す図

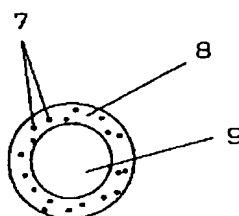
【図3】本発明の電場発光デバイスの原理の概略を示す図

【図4】本発明の電場発光デバイスの薄膜冷陰極付近の概略を示す図

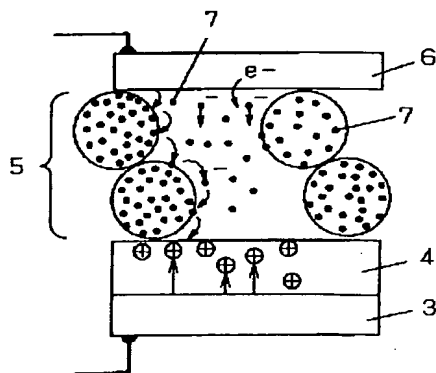
【符号の説明】

- 1 カバー容器
- 2 透明基板
- 3 正孔注入用透明陽極
- 4 正孔輸送性の緻密な透明固体薄膜
- 5 多孔質な発光層
- 6 薄膜冷陰極
- 7 蛍光発光性の電子受容性分子
- 8 表面層
- 9 粒子

【図2】



【図3】



【図 4】

